

## **PROCEDE DE DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE $N_2O$ EN $N_2$ ET $O_2$ REALISE A HAUTE TEMPERATURE**

[001] L'invention a pour objet un procédé de décomposition du  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  réalisé à haute température mis en œuvre en présence d'un catalyseur constitué d'un oxyde mixte de zirconium et de cérium.

[002] Le réchauffement de la planète est aujourd'hui un phénomène largement admis avec, pour cause principale, l'effet de serre provoqué par l'augmentation dans l'atmosphère de la teneur en  $CO_2$  liée à la combustion toujours croissante de matières fossiles.

[003] Outre les émissions de  $CO_2$ , d'autres gaz émis en quantités beaucoup plus faibles participent, en raison de leur pouvoir radiatif élevé, également à cet effet de serre. Il s'agit en particulier du méthane ( $CH_4$ ) et du protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) dont les pouvoirs radiatifs rapportés à celui du  $CO_2$  sont respectivement de 60 et 310. Il convient donc de réduire les émissions générées par le développement industriel. Une part significative de ce protoxyde d'azote d'origine industrielle provient de la fabrication d'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac (unité d'acide nitrique).

[004] Dans une unité d'acide nitrique, on oxyde l'ammoniac ( $NH_3$ ) en NO par de l'air avec des catalyseurs constitués par des toiles de platine. La réaction est effectuée sous une pression de quelques bars, variable selon le type d'unité. Cette réaction est très exothermique et le niveau de température après le passage sur les toiles est très élevé. Pour une température du mélange Air/ $NH_3$  à l'entrée du réacteur d'environ 200°C, elle se situe en sortie de réacteur à une température généralement comprise entre 800 et 900°C.

[005] Lors de l'oxydation en NO, il se forme également de faibles quantités de protoxyde d'azote  $N_2O$ . L'effluent gazeux issu du réacteur contient alors du NO,  $N_2$ ,  $H_2O$  et  $O_2$  résiduel ainsi que les faibles quantités de  $N_2O$ . L'énergie contenue dans les gaz est récupérée lors du refroidissement par des chaudières avec production de vapeur. Le NO qui est devenu un mélange NO/ $NO_2$  en équilibre, avec  $NO_2$  majoritaire, est ensuite transformé en acide nitrique par absorption dans de l'eau dans une colonne sous pression selon des mécanismes bien connus entraînant la présence dans l'effluent gazeux en sortie de colonne

des divers oxydes d'azote NO, NO<sub>2</sub> généralement appelés NO<sub>x</sub> et N<sub>2</sub>O. La teneur en NO<sub>x</sub> est fonction des dimensionnements de la colonne et donc de son efficacité.

[006] Dans une étape ultérieure, on traite ledit effluent pour éliminer les NO<sub>x</sub> généralement par réduction catalytique par NH<sub>3</sub>. Cette étape est bien connue et largement appliquée à ce jour sur les gaz de queue des unités d'acide nitrique avant la turbine de détente. La température de ces gaz est le plus souvent comprise entre 200 et 250°C.

[007] Le N<sub>2</sub>O est très peu soluble dans l'eau et se retrouve donc en quasi-totalité à la sortie de la colonne dans ce que l'on appelle les gaz de queue. Pour l'élimination du N<sub>2</sub>O, on peut traiter le N<sub>2</sub>O avec un catalyseur spécifique sur ces gaz de queue. Ceci fait par exemple l'objet du brevet français déposé le 31 décembre 1997 aux noms des demandeurs et publié sous le N° 2 773 144 mettant en oeuvre un catalyseur à base de zéolithe de type ferriérite échangée au fer. Cependant, ce catalyseur n'est actif qu'à partir de 400°C environ, ce qui nécessite de réchauffer les gaz, et entraîne donc des investissements et consommations d'énergie importantes.

[008] Il est connu que le N<sub>2</sub>O se forme au niveau de la première étape du procédé au niveau des toiles de platine. Une solution, a priori économique, consiste à traiter le N<sub>2</sub>O directement dans le brûleur, en l'absence donc de composés réducteurs, à la sortie des toiles de platine, par mise en place d'un catalyseur spécifique adapté, ce qui évite des aménagements coûteux et n'entraîne pas de coût énergétique supplémentaire significatif.

[009] Des travaux récents ont été menés sur ce sujet et ont fait l'objet de brevets. On peut citer en particulier l'utilisation d'oxydes mixtes à base de cobalt et de magnésium (demande internationale WO 01/58570 au nom de Krupp Uhde), l'utilisation de spinelles Cu, Zn, Al (demande internationale WO 99/55661 au nom de BASF) ou des catalyseurs à base de zircone (brevet US N° 5,478,549 au nom de DuPont). On note enfin l'utilisation d'oxydes mixtes à base de cobalt et fer sur support de Céline (CeO<sub>2</sub>) éventuellement dopé à la zircone (ZrO<sub>2</sub>) (demande internationale WO 02/022230 au nom de Norsk Hydro).

[010] Un catalyseur adapté au procédé doit donc être actif pour la décomposition du N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Dans ce type de procédés de synthèse d'acide nitrique, le volume disponible dans le brûleur après les toiles de platine est réduit ce qui implique de devoir opérer à des vitesses volumétriques horaires (VVH) élevées. En général cette VVH est supérieure à 30 000 h<sup>-1</sup> et plutôt comprise entre 50 000 et 80 000 h<sup>-1</sup>. En conséquence le catalyseur doit

permettre d'opérer à ces vitesses volumétriques élevées. Ce catalyseur doit de plus, et c'est là un problème essentiel, être stable dans le temps malgré le niveau de température élevé.

[011] Il existe de nombreux oxydes par exemple MgO et CaO qui permettent de décomposer  $N_2O$  avec une bonne efficacité c'est-à-dire un rendement important pour une VVH de l'ordre de  $10\,000\text{ h}^{-1}$ . Ces types d'oxydes ne répondent toutefois pas aux critères qui sont fixés à savoir une très bonne activité à des VVH de l'ordre de  $50\,000\text{ h}^{-1}$ , voire plus.

[012] Les catalyseurs susceptibles d'être efficaces, tels par exemple la zircone, aux conditions de température et de VVH envisagées présentent cependant l'inconvénient de ne pas être stables dans le temps. La baisse d'activité est vraisemblablement due à des modifications texturales et/ou structurales.

[013] Pour résoudre ce problème, on doit parvenir à une conservation de la structure et de la texture des oxydes constituant le catalyseur, qui se traduit en particulier par la conservation d'une surface spécifique élevée.

[014] La présente invention porte sur des catalyseurs à base d'oxydes de zirconium (Zr) et de cérium (Ce) sous forme de solution solide.

[015] Ceci constitue l'objet de la présente invention.

[016] La présente invention vise un procédé de décomposition du  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  réalisé à une température comprise entre 700 et  $1000^\circ\text{C}$  qui est mis en œuvre en présence d'un catalyseur constitué d'un oxyde mixte de zirconium et de cérium se présentant sous forme d'une solution solide.

[017] On entend par solution solide un oxyde mixte de deux éléments, ici le cérium et le zirconium, dans laquelle l'un des éléments s'insère dans la structure cristalline de l'autre oxyde en substitution de l'autre élément en conservant la structure de cet oxyde. Cela se traduit par des spectres de diffraction X identiques, les seules modifications mineures dues à la taille différentes des atomes Zr et Ce, étant les paramètres de mailles et l'intensité de certaines raies de diffraction.

[018] Ces solutions solides peuvent être préparées selon les procédés décrits dans les brevets français publiés sous les numéros suivants : 2 584 388, 2 699 524, 2 701 471 et 2 748 740 au nom de la société Rhône Poulenc Chimie.

[019] Ces documents, notamment les brevets 2 701 471 et 2 748 740 mentionnent l'utilisation de telles solutions solides en catalyse de différentes réactions. Il s'agit notamment du traitement oxydo-réducteur des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui contiennent divers composés tels que des hydrocarbures brûlés (HC), le CO et des NO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> désignant le couple NO/NO<sub>2</sub> d'oxydes d'azote en équilibre selon les conditions thermodynamiques du système et qui sont fort différents du protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, que cela soit dans le comportement que dans l'incidence au niveau de la pollution.

[020] Les catalyseurs de l'invention présenteront une surface spécifique efficace supérieure à 25 m<sup>2</sup>/g. Elle sera la plus élevée possible et de préférence supérieure à 30 m<sup>2</sup>/g. On entend par « surface spécifique efficace », la surface spécifique du catalyseur en régime stationnaire, c'est-à-dire après 100 h. de fonctionnement au sein du milieu réactionnel. Cette surface est sensiblement différente de celle du catalyseur neuf. Les surfaces spécifiques du catalyseur neuf seront généralement comprises entre 60 et 150 m<sup>2</sup>/g. Dans le procédé de l'invention, la surface spécifique « efficace » est liée à la taille des grains et non à leur porosité intrinsèque. Les particules ont, d'une manière générale, tendance à s'agglomérer par phénomène de frittage lorsque le niveau de température est élevé pendant de longues périodes. Il s'ensuit une diminution de la surface spécifique. Dans le procédé de l'invention le phénomène est limité et maîtrisé.

[021] Pour évaluer ces catalyseurs et tester leur efficacité pour la décomposition du N<sub>2</sub>O, on ne peut opérer sur de la poudre en raison de la perte de charge qu'elle induit. Cela nécessite donc une mise en forme préalable, par exemple par pastillage. Dans le cas présent, pour les tests effectués à l'échelle laboratoire, on prépare à partir de la poudre des pastilles de 5 mm de diamètre, qui sont ensuite concassées puis tamisées entre 0,5 et 1 mm.

[022] Les catalyseurs de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>) et de cérium (CeO<sub>2</sub>) sous forme de solutions solides de ces deux oxydes. Les rapports des teneurs pondérales respectives de ZrO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub> dans les solutions solides seront généralement compris entre 80/20 et 20/80 et de préférence entre 70/30 et 30/70. Dans le cas où l'un des oxydes est majoritaire, et que la teneur de l'élément minoritaire est en deçà du seuil de solubilité, la solution solide est unique. Dans le cas où le rapport pondéral ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> est proche de 1, on sera en présence de deux solutions solides.

[023] Les catalyseurs de l'invention peuvent contenir d'autres métaux tels que l'Yttrium à de faibles teneurs de l'ordre de quelques % qui lui conféreront certaines propriétés additionnelles telles que la stabilité thermique avec une meilleure conservation de la structure et de la texture.

#### EXEMPLES 1 à 4

[024] Les exemples 1 à 4 ci-après illustrent la mise en œuvre de ces catalyseurs solides pour la décomposition du  $N_2O$  à travers d'expériences menées à l'échelle laboratoire sur un gaz reconstitué ayant une composition proche de celle rencontrée après les toiles de platine dans le procédé des unités d'acide nitrique.

[025] Les essais sont menés dans un réacteur à lit fixe traversé de diamètre 1". Le réacteur, en acier réfractaire, est entouré de coquilles chauffantes régulées par PID.

[026] Le mélange réactionnel est préparé à partir d'air sec, d'azote et de bouteilles  $N_2O/N$  et  $NO/N_2$ .

[027] La teneur en vapeur d'eau est ajustée par un saturateur inox en température ( $60^{\circ}C$ ) pour respecter la teneur en eau élevée dans le gaz après les toiles de platine, soit environ 15 % du volume.

[028] Les débits sont ajustés par des débitmètres massiques.

[029] La composition standard du mélange réactionnel est la suivante :

- $N_2O$  : 1 000 ppm
- $NO$  : 1 400 ppm
- $O_2$  : 3 %
- $H_2O$  : 15 %
- $N_2$  : jusqu'à 100 %

[030] La teneur en  $NO$  ne correspond pas à celle que l'on observe dans le procédé des unités d'acide nitrique après le passage sur les toiles de platine et qui est d'environ 12 % du volume. Elle a été fixée à ce niveau pour des questions de sécurité. Cependant elle a été augmentée jusqu'à 5 000 ppm sans que l'on observe de modification dans les résultats obtenus ce qui montre que le procédé de l'invention ne dépend pas de la teneur en  $NO$  du mélange à traiter.

[031] Les catalyseurs ont été fournis par la société Rhodia sous forme de poudre avec différents rapports  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ , l'un d'eux comportant en plus de l'Yttrium.

[032] On ne peut opérer avec de la poudre en raison de la perte de charge. Cela nécessite donc une mise en forme préalable (pastilles 5 mm de diamètre). Les pastilles sont ensuite concassées puis tamisées pour avoir des granules dont la dimension est comprise entre 0,5 et 1 mm.

[033] Leurs compositions sont indiquées ci-après ainsi que leur surface spécifique. Les teneurs indiquées sont celles en oxydes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en % poids, la somme de ces pourcentages étant naturellement égale à 100. Figurent également les surfaces spécifiques en  $\text{m}^2/\text{g}$  mesurées selon la méthode BET pour les catalyseurs neufs ainsi que les surfaces spécifiques efficaces.

N°	$\text{CeO}_2$ %*	$\text{ZrO}_2$ %*	$\text{Y}_2\text{O}_3$ %*	Surface Spécifique** BET catalyseur neuf	Surface Spécifique efficace**
I	21,2	78,8		72	30***
II	48,9	51,1		74	29
III	60,4	36,4	3,2	123	37
IV	70,2	29,8		135	26

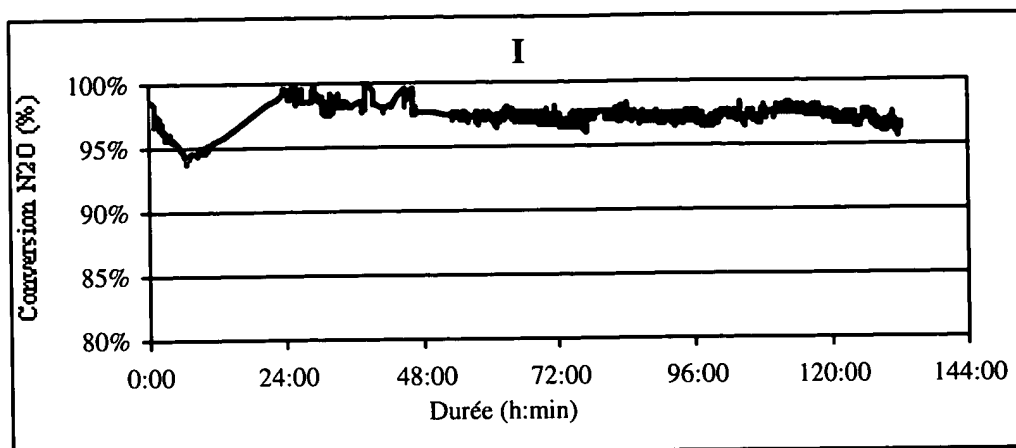
\* exprimé en poids      \*\* en  $\text{m}^2/\text{g}$       \*\*\*mesurée après 24 h

[034] Les catalyseurs sont mis en œuvre sous forme de granules 0,5 à 1 mm. Le volume de catalyseur mis en œuvre est de  $5 \text{ cm}^3$  soit une hauteur de 10 mm.

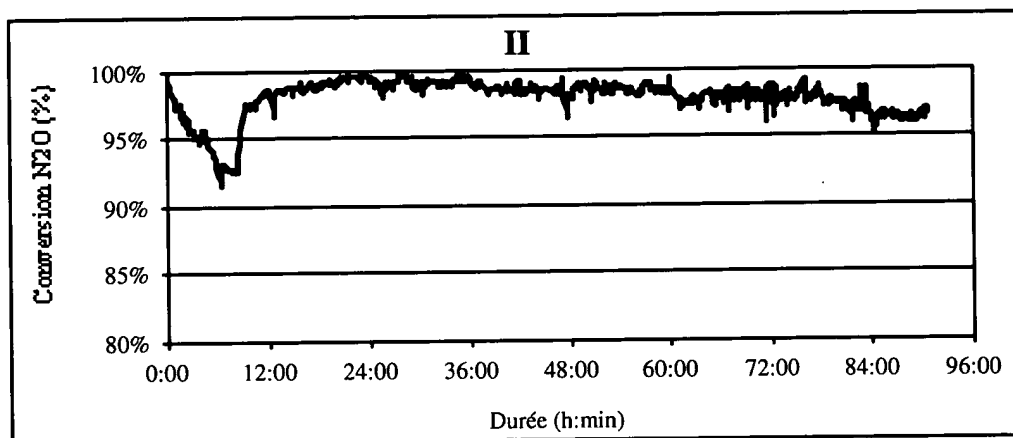
[035] Les essais ont été menés à une VVH de  $50\,000 \text{ h}^{-1}$  soit un débit total du gaz entrée de  $250 \text{ NI/h}$ . La température a été par ailleurs fixée à  $850^\circ\text{C}$ .

[036] Ci-après figure le niveau de conversion du  $\text{N}_2\text{O}$  en fonction du temps pour les quatre catalyseurs.

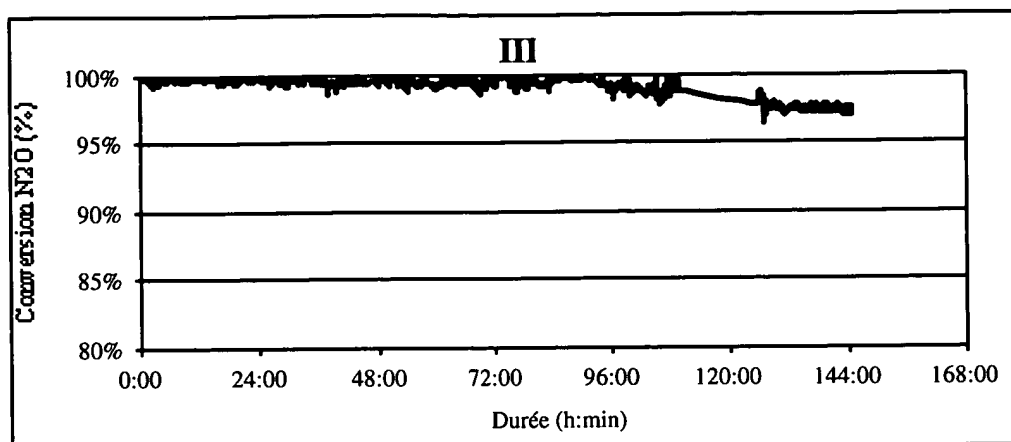
[037] Les analyses de la teneur en  $\text{N}_2\text{O}$  en sortie de réacteur sont effectuées par infrarouge.



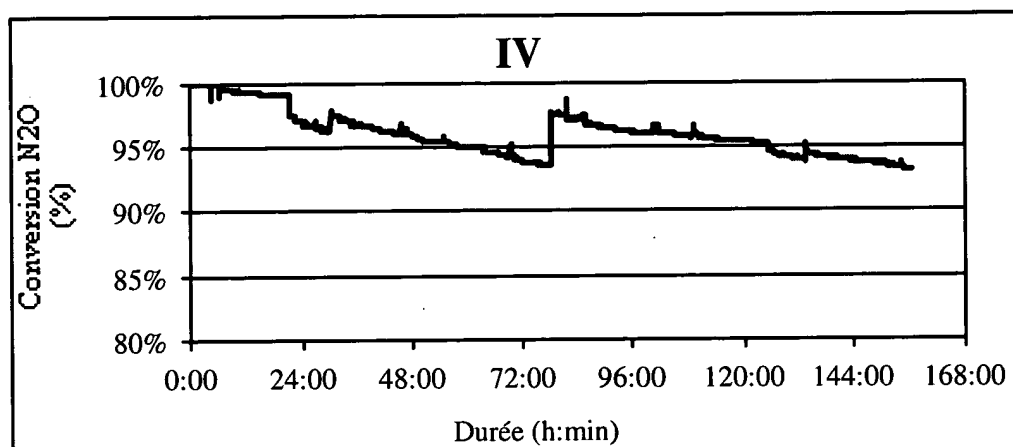
I : CeO<sub>2</sub> (21,2%) / ZrO<sub>2</sub> (78,8%)  
 VVH = 50 000 h<sup>-1</sup> - Température = 850°C



II : CeO<sub>2</sub> (48,9%) / ZrO<sub>2</sub> (51,1%)  
 VVH = 50 000 h<sup>-1</sup> - Température = 850°C



III : CeO<sub>2</sub> (60,4%) / ZrO<sub>2</sub> (36,4%) / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,2%)  
 VVH = 50 000 h<sup>-1</sup> - Température = 850°C



IV : CeO<sub>2</sub> (70,2%) / ZrO<sub>2</sub> (29,8%)  
 VVH = 80 000 h<sup>-1</sup> - Température = 850°C

## EXEMPLE 5

[038] Cet exemple illustre l'utilisation de catalyseurs selon l'invention dans un procédé de synthèse d'acide nitrique par oxydation à l'air d'ammoniac mis en œuvre dans un réacteur pilote de diamètre effectif intérieur 100mm.

[039] Les conditions opératoires sont les suivantes :



- un lit catalytique d'une hauteur de 50 mm constitué du catalyseur référencé ci-dessus III, est placé dans un panier adapté aux conditions de température disposé sous les toiles de platine constituées de fils de 0,060 mm de diamètre d'un alliage Platine/Rhodium à 5% de Rhodium,
- les conditions de fonctionnement du réacteur sont les suivantes :  
Concentration en ammoniac du mélange air ammoniac : 10.6% en volume  
Température du mélange du mélange air / ammoniac : 165°C  
Température des toiles de platine : 870°C  
Pression de fonctionnement : 5 bar absolus soit 500 K.Pascals  
Charge du réacteur : VVH de 80 000 h<sup>-1</sup>.

[040] Pour mesurer le taux d'élimination (ou abattement) du N<sub>2</sub>O on mesure tout d'abord la quantité de N<sub>2</sub>O produite dans les mêmes conditions opératoires mais en l'absence du lit catalytique. La quantité de N<sub>2</sub>O produite dans ces conditions est de 1400 ppm.

[041] En présence du lit catalytique on mesure la quantité de N<sub>2</sub>O produite qui est de 200 ppm soit un abattement de 85%.

[042] Le rendement d'oxydation de l'ammoniac en présence ou non du catalyseur est de 96,2% ce qui montre que le catalyseur est sans effet destructeur sur le NO produit au niveau des toiles de Platine.

## REVENDECATIONS

- 1) Procédé de décomposition du  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  réalisé à une température comprise entre 700 et 1000°C et à VVH élevée caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'un catalyseur constitué d'un oxyde mixte de zirconium et de cérium se présentant majoritairement sous forme de solution solide.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur présente une surface spécifique efficace supérieure à 25 m<sup>2</sup>/g
- 3) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport pondéral  $ZeO_2/CeO_2$  au sein du catalyseur est compris entre 80/20 et 20/80 et de préférence entre 70/30 et 30/70.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le catalyseur comprend également de l'Yttrium.
- 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la surface spécifique du catalyseur neuf est comprise entre 60 et 150 m<sup>2</sup>/g.
- 6) Procédé de décomposition en  $N_2$  et  $O_2$  du  $N_2O$  présent dans l'effluent d'une unité de production d'acide nitrique caractérisé en ce que l'on dispose sous les toiles de platine du réacteur d'oxydation de l'ammoniac, un catalyseur constitué d'un oxyde mixte de zirconium et de cérium sous forme de solution solide.

**ABREGE**

**PROCEDE DE DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE  $N_2O$  EN  $N_2$  ET  $O_2$   
REALISE A HAUTE TEMPERATURE**

L'invention concerne un procédé de décomposition catalytique du  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$ . Ce procédé est mis en œuvre à une température élevée généralement comprise entre 700 et 1000°C, à une VVH élevée et en présence d'un catalyseur constitué d'un oxyde mixte de zirconium et de cérium se présentant sous forme de solution solide.